

Az 1-hidroxi-etán-1,1-difoszonsav korróziós inhibíciós hatása, I.*

Elektrokémiai impedancia-spektroszkópiái vizsgálatok

KÁLMÁN Erika, VÁRHEGYI Barna, FELHŐSI Ilona, BAKÓ Imre, PÁLINKÁS Gábor,
KÁRMÁNNÉ HERR Franciska és Abdul SHABAN

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

A szénacél korrózióvédelme semleges vagy enyhén bázikus, oxigénnel telített vizes rendszerekben igen fontos az ipar számára. Ilyen körülmények között a fém felületén mindig jelen van egy porózus oxidréteg. Közel semleges körülmények között a fém korróziójának hatásos csökkentésére azok a határfázisú inhibitorok a megfelelőek, amelyek az oldatban lévő fémionokkal gyengén oldódó vegyületeket képezve kicsapódnak a felületen egy háromdimenziós védőréteget alkotva. Ilyen inhibitorok az elmúlt évtizedben a hűtővízkezelő technológiában elterjedt foszfonsavak. Széles körben használt szerves foszfonsav-inhibitor az 1-hidroxi-etán-1,1-difoszonsav (HEDP). A HEDP inhibeáló hatása több óra alatt, esetleg napok alatt alakul ki a közeg korrozivitásától függően. Közismert, hogy néhány kétértékű fémion jelenlétében (mint pl. a Ca^{2+} és Zn^{2+} -ionok) a HEDP inhibíciós hatása szinergizmus következtében megnövekszik.

A HEDP inhibeáló tulajdonságát több szerző vizsgálta tömegvesztés-mérésekkel, elektrokémiai, spektroszkópiái és felületvizsgálati módszerekkel. A HEDP inhibíciójának mechanizmusa azonban még mindig nyitott kérdés. Sekine és Hirakava¹ korróziós tömegvesztés-mérések és polarizációs görbék alapján úgy találták, hogy SS41 acélon 0,3 % NaCl-oldatban a HEDP $2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ koncentráció alatt kemisorpcióval inhibálja az acél korrózióját, a kemisorpció Langmuir adszorpció izotermát követ.

Veres és munkatársai² a HEDP hatását vizsgálták a szénacél kémiai passziválására elektrokémiai módszerekkel levegővel telített semleges vizes oldatokban, és megmutatták, hogy a kémiai passziváció nem érhető el 10^{-3} mol·dm⁻³-nél nagyobb HEDP-koncentráció esetében. A levegővel telített nátrium-benzoát oldatban kialakuló passzív állapot az acél felületén megszűnt HEDP hozzáadásával. Azt is megmutatták, hogy a HEDP 10^{-2}

mol·dm⁻³-nál nagyobb koncentrációban rozsdeltávolító hatású. A vas-foszfónát-komplexek potenciometrius titrálással meghatározott stabilitási állandói alapján a szerzők megmutatták, hogy 10^{-3} mol·dm⁻³-nál nagyobb koncentrációknál a HEDP hajlama nagyobb a vaskomplexek képzésére, mint a védőréteg képzésére.

A Kármán és munkatársai³ által végzett radiokémiai nyomjelzéses vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a HEDP egy gyengén kötődő adszorpció réteget hoz létre a vasoxidfelületen $3 \cdot 10^{-4}$ mol·dm⁻³ koncentrációtartományban, oxigénnel telített semleges NaClO₄-oldatban. Az adszorpció potenciálfüggése ebben a koncentrációtartományban nagyon gyenge, valamint az oldat HEDP-koncentrációjának növelésével a HEDP mennyisége a fém felületén nő. Fang és munkatársai⁴ a lágyacélon kialakult filmet vizsgálták nitrilo-tri-metilénfoszfonsav 1 mol·dm⁻³ koncentrációjú vizes oldatában pH = 0,23 mellett röntgen-fotoelektron-spektroszkópiával. Auger-fotoelektron-spektroszkópiái és Fourier-transzformációs infravörös-spektroszkópiái vizsgálatokkal megmutatták, hogy a tömör antikorrózív film összetétele közel áll a Fe[foszfónát]₂-hoz.

A fent említett tapasztalatok azt sugallják, hogy a fém felületén az inhibitor működésének mechanizmusa változik az oldat HEDP koncentrációjának növelésével. A munka célja a HEDP inhibíciós hatásának vizsgálata szénacélfelületen elektrokémiai impedancia-spektroszkópiái méréssel.

Kísérleti rész

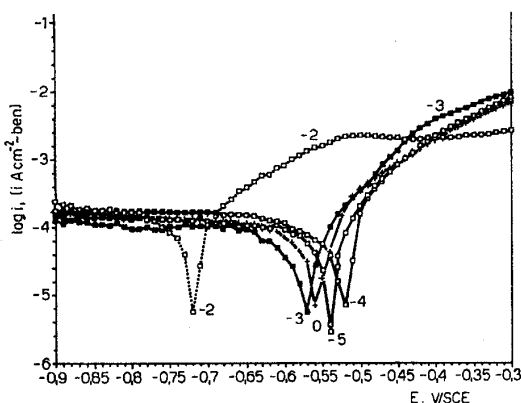
A kísérleteket 0,5 mol·dm⁻³ koncentrációjú NaClO₄-oldatokban végeztük. Az inhibitor (HEDP) koncentrációját 10^{-5} – 10^{-2} mol·dm⁻³ tartományban változtattuk. A pH-t 0,1 mol·dm⁻³ nátrium-hidroxid oldattal 7-re állítottuk. Az epoxigyantába ágyazott munkaelektrod 0,78 cm² felületű szénacél volt, melynek összetétele: Fe: 99,57 %, Si: 0,01 %, Mn: 0,3 %, S: 0,01 %, P: 0,02 %. A

* Angolul megjelent: J. Electrochem. Soc., 141, 3357, 1994.

munkaelektrod polírozása 600-as csiszolópapírral történt. Az ellenelektrod platina félhengerpalást volt 90 cm^2 felülettel. Referenciaelektroddnak telített kalomelektrodot (SCE) ill. (SSCE) használtunk. A mérőcella térfogata 250 cm^3 . A mérések oxigéndús oldatokban, keverés mellett történtek. A szénacél munkaelektrod (stacionárius) korróziós potenciálja ~ 24 órás kondicionálás után volt meghatározható.

A kísérleti impedanciaspektrumokat $0,04 \text{ Hz} - 10000 \text{ Hz}$ frekvenciatartományban regisztráltuk, dekádönként 5 mérési pontban Solartron 1250 frekvenciaválasz analizátorral. A munkaelektrodot a mérések alatt Solartron 1286 potenciosztással a korróziós potenciálon tartottuk. Az elektrokémiai impedancia mérésekhez 10 mV amplitudójú szinuszos perturbáló jelet használtunk.

Az inhibitor hatékonyságának változását az inhibitor-koncentráció függvényében a polarizációs mérésekből kapott korróziós áramsűrűség adatok alapján (η_{DC}) és 24 órás tömegvesztés mérés alapján (η_{WL}) is meghatároztuk.



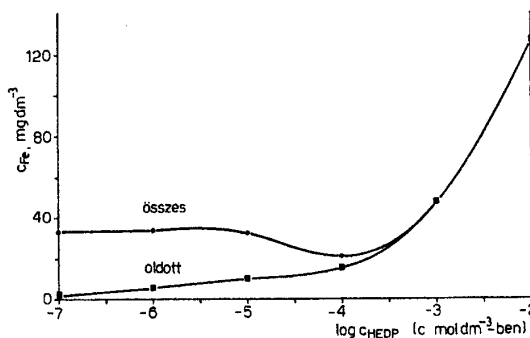
1. ábra

Különböző inhibitor-koncentrációknál mért áramsűrűség-potenciál görbék szénacélon

Kísérleti eredmények és értékelésük

Az 1. ábrán látható, hogy az inhibitor-koncentráció függvényében megadott áramsűrűség-potenciál görbék jellegzetes viselkedést mutatnak. A fém korróziós potenciálja (-560 mV/SCE inhibitormentes oldatban) a koncentráció növekedtével először anódos irányban tolódik el. $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentráció felett katódos irányban változik és -720 mV -ot (SCE) ér el $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációnál. A 120 és 60 mV/dekád meredekség Tafel-egyeneseiből számított korróziós áramsűrűség $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációnál éri el a

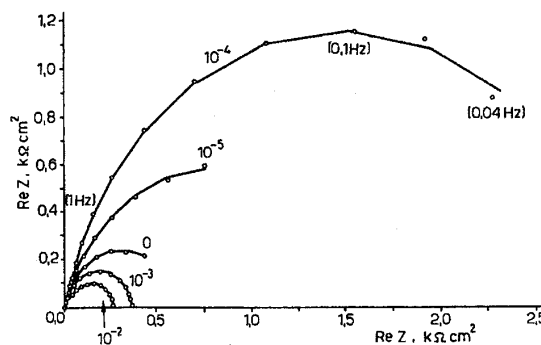
minimális értéket és e koncentráció felett gyorsan növekszik. A korróziós áram változása az inhibitor-koncentráció függvényében megfelel a 24 órás gravimetriás mérések végén az oldat vastartalmának változásával. A 2. ábra az oldat oldott vastartalmát és a teljes vastartalmat (mely magába foglalja az oldott és a rozsdát képző komponenseket) mutatja az inhibitor-koncentráció függvényében.



2. ábra

Az oldott és a teljes vastartalom (amely az oldott és a korróziós termékeket képező vas mennyiségét tartalmazza) a 24 órás korróziós kísérletek után.

A korróziósebesség (összes vastartalom) $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációig közel állandó, majd lecsökken, $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációnál minimumot ér el, e koncentráció felett pedig nő. Ezzel szemben az oldott vastartalom az inhibitor-koncentráció növekedésével monoton nő.

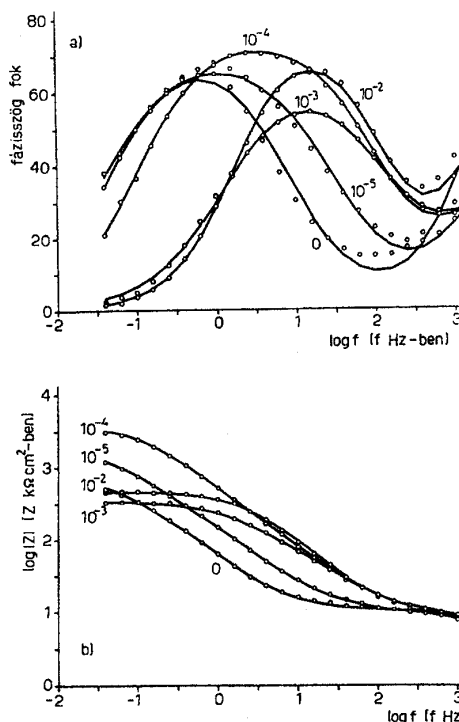


3. ábra

Az elektród Nyquist-diagramja különböző inhibitor-koncentrációk mellett.

A 3. ábra a különböző inhibitor-koncentrációk mellett kapott impedanciaadatok Nyquist-diagramját mutatja. A 3. ábrán látható Nyquist-diagramok összenyomott félkörök, amit a korrodálódó felületen kialakuló 3D inhomogén pórusos oxidréteg hatásaként szoktak értelmezni⁵. Jüttner és munkatársai⁶ az ilyen összenyomott félköröket mint semleges, oxigénnel telített oldatokban

lejátszódó egyidejű töltésátlépési és transzport-folyamatokat értelmezi. A 4. ábrán a fázisszög-diagramból látható, hogy az elektródfolyamatok két relaxációs időállandóval jellemezhetők. Hasonló megfigyeléseket tettek 4340 acél elektrokémiai impedancia-spektrumaira $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ -oldatban nitrilo-trimetilénfoszfonsav – poliakrilsav keverék inhibitorokat alkalmazva. A fázisszög-diagram nagyfrekvenciás tartományának csúcsához tartozó időállandó értéke körülbelül 10^{-4} s . A kis frekvenciás tartományban kapott második csúcs másodperc nagyságrendű relaxációs idővel rendelkezik és egy nagyságrenddel csökken az inhibitor-koncentráció növekedtével. Az impedanciaspektrum nagyfrekvenciás része inhomogén felületi réteget ír le, míg a kis frekvenciás tartomány a töltésátlépési reakciók kinetikájára jellemző válaszreakció.



4. ábra

Bode-diagramok különböző inhibitor-koncentrációk mellett: O: kísérleti adatok; folytonos vonal: RY modellből nyert illesztett görbék. A, felső: fázisszög-diagram, B, alsó: impedancia-abszolútérték diagram.

A 3. ábrán látható elektrokémiai impedancia eredményekből látható, hogy a polarizációs ellenállás értéke először nő az inhibitor-koncentráció növekedtével, majd $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációnál maximumot ér el. A koncentrációt tovább növelve a polarizációs ellenállás csökken.

Az eredmények összhangban vannak a polarizációs mérésekből kapott eredményekkel. A fázisszög-görbén látható alacsony frekvenciás csúcs (4. ábra) a nagyobb frekvenciák felé tolódik az inhibitor-koncentráció növelésével, míg a fázisszögmaximum értéke állandó marad. Az inhibitor jelenléte az oldatban csökkenti az impedancia reaktivitását a nagyfrekvenciás tartományban, kivéve a legnagyobb inhibitor-koncentráció esetét. A fázisszög-diagram nagyfrekvenciás csúcsa $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ inhibitor-koncentráció esetén megegyezik az inhibitormentes oldatban mért értékkel. Ez a jelenség egybevág a vizuális észleléssel, hogy az optimális inhibitor-koncentrációnál a fém felületét sárgás színű film fedi, míg $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációnál fényes fémfelület látható.

A kísérleti impedanciaspektrumok analíziséhez olyan modelleket alkalmaztunk, melyek a vizsgált rendszer fizikai és kémiai tulajdonságainak megfelelnek. Az elmúlt évtizedben jelentős erőfeszítéseket tettek korróziós rendszerek impedanciaspektrumai analíziséhez helyettesítő áramkör modellek kifejlesztésére. Az egyik legismertebb modell az ún. „inhomogén felületi modell”, melyet Jüttner és munkatársai vezettek be⁶. A modell feltételezi, hogy a fém oldódása a korrodálódó fém olyan részein következik be, amely korróziós termékekkel fedett, míg az oxigénredukció az oxidfilm pórusaiban játszódik le. A modell átviteli függvénye két különálló részt tartalmaz a 3D porózus felületi rétegnek és a korróziós folyamatnak megfelelően:

$$Z_p^{-1}(j\omega) = Y(j\omega) = Y_L(j\omega) + Y_{kor}(j\omega),$$

ahol $\omega = 2\pi f$ a szögfrekvencia, Y_L a réteg admittanciája és Y_{kor} a fedetlen fémfelület admittanciája, ahol a korróziós reakció játszódik le:

$$Y_L = j\omega C_L$$

és

$$Y_{kor}^{-1} = R_L + R_p(1 + j\omega R_p C_{kr})^{-1}$$

ahol C_L az inhomogén felületi réteg tulajdonságaira jellemző kapacitás, R_L az elektrolit ellenállása a pórusokon belül és C_{kr} a kettősréteg kapacitást jelöli, mely párhuzamosan van kapcsolva a felületi reakcióra jellemző R_p polarizációs ellenállással. A polarizációs ellenállás összetett függvény, melyet a töltésátlépés, a tömegtranszport és a kémiai reakciók sebességei határoznak meg. A fent tárgyalt átviteli függvény helyettesítő áramköre (RC) az 5a. ábrán látható.

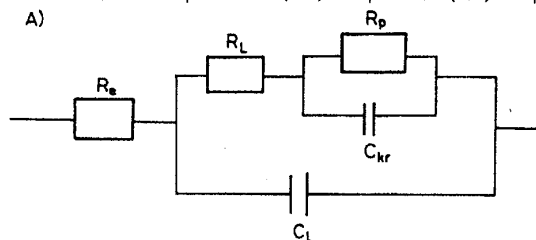
A korróziós adatok modellezésére Kendig és munkatársai^{7,8} egy másik megközelítést vezettek be, ahol a Z_{kor} korróziós impedanciában szereplő

1. táblázat

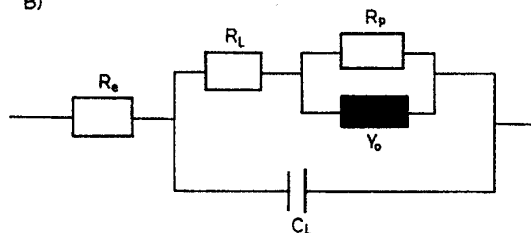
Az RY-modell számított paraméterei az inhibitor-koncentráció függvényében

c $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	C_L $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_L $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_p $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Y_0 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$	α
0	17,7 (1,1)	7,2 (0,3)	0,51 (0,05)	4,31 (0,20)	0,85 (0,02)
10^{-5}	22,9 (1,6)	4,9 (0,2)	1,60 (0,10)	1,47 (0,03)	0,81 (0,02)
10^{-4}	22,4 (1,1)	5,2 (0,2)	2,95 (0,07)	0,46 (0,01)	0,83 (0,01)
10^{-3}	20,4 (1,7)	5,5 (0,3)	0,43 (0,02)	0,35 (0,02)	0,80 (0,02)
10^{-2}	16,7 (1,2)	7,1 (0,4)	0,34 (0,03)	0,29 (0,01)	0,89 (0,03)

A)



B)



5. ábra

A kísérleti adatok illesztéséhez használt helyettesítő áramkörök.

kettősréteg-kapacitást módosították frekvenciafüggetlen fáziselemre, melynek admittanciája a következő egyenlettel adható meg:

$$Y = Y_0(j\omega)^\alpha.$$

Az Y_0 koefficiens egy egyszerű függvény, mely a polarizációs ellenállás és a kapacitás kombinációja, α pedig a felületi inhomogenitások következtében az ideális RC viselkedéstől való eltérés mértéke⁹. Felhasználva ezt a módosítást, a modelláramkör (RY) az 5b. ábrán látható, melynek a korróziós impedancia részéhez tartozó függvénye a következő:

$$Y_{kor}^{-1} = R_L + R_p[1 + R_p Y_0(j\omega)^\alpha]^{-1}$$

ahol

$$R_p Y_0 = (R_p C'_{kr})^\alpha$$

A modell teljes átviteli függvényét két időállandó jellemzi, melyek a következőképp adhatók meg: $\tau_1 = R_L C_L$ és $\tau_2 = R_p C'_{kr} = (R_p Y_0)^{1/\alpha}$.

A kísérleti impedancia adatok mennyiségi analízise egy nem-lineáris legkisebb négyzetes minimalizálási módszerrel történt, elméleti átviteli

függvényeket használva mindkét két időállandós modellre. A kísérleti impedancia adatokhoz az illeszkedés minden koncentráció esetében jobb, ha a frekvenciafüggetlen fáziselemet tartalmazó átviteli függvényt (RY) alkalmazzuk. A $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációjú HEDP-oldatban mért kísérleti elektrokémiai impedancia-adatok, valamint a két modell illesztésével kapott fázisszöggörbék láthatóak a 6. ábrán. Az illesztett görbék megegyeznek az 1. táblázatban szereplő paraméterekből számított görbékkel. (Az 1. táblázatban a zárójelben lévő számok az illesztés hibájára vonatkoznak.) Az inhibitor hatásfokát, η_{AC} -t, a következő összefüggéssel számítottuk:

$$\eta_{AC} = \frac{R_{p_{inh}} - R_{p_0}}{R_{p_{inh}}}$$

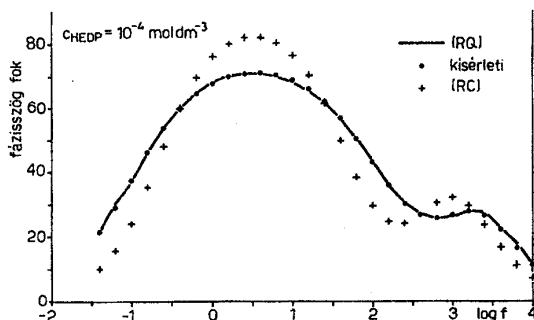
ahol $R_{p_{inh}}$ és R_{p_0} a polarizációs ellenállás az inhibitor-t tartalmazó és az inhibitor nélküli oldatban. A η_{AC} értékek, a polarizációs görbék alapján meghatározott η_{DC} , és a tömegvesztés mérés alapján számolt η_{WL} hatásfokokkal együtt a 2. táblázatban találhatók.

2. táblázat

Hatásfok az inhibitor-koncentráció függvényében, elektrokémiai impedancia (AC), polarizációs (DC) és tömegvesztéses (WL) mérések alapján

$c \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Hatásfok %		
	η_{AC}	η_{DC}	η_{WL}
10^{-5}	68	14	21
10^{-4}	83	56	59
10^{-3}	-19	-8	-10
10^{-2}	-50	-35	-29

Az 1. táblázatban megadott modellparaméterek közül csak a C_L , R_p és Y_0 mutat jelentős változást az inhibitor-koncentráció növekedésével. A C_L , amely a fázisszögdiagram nagyfrekvenciás részéhez járul hozzá, $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációnál maximumot ér el, ahol a 2. táblázatban megadott hatásfoknak szintén maximuma van. Hasonló



6. ábra

A kísérleti és az RC és RQ modellekkel illesztett adatok összehasonlító fázisszögdiagramja $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HEDP inhibitor-koncentráció mellett.

viselkedés figyelhető meg az R_p polarizációs ellenállás értékeinél is. Szemben a polarizációs ellenállás viselkedésével, a második, kis frekvenciás paraméter, Y_0 , csökken az inhibitor-koncentráció növekedésével, jelezve, hogy a töltésátlépési reakció kinetikája monoton módon változik. Ez az eredmény összhangban van a gravimetriás mérések során az oldatban meghatározott oldott vastartalom monoton növekedésével az inhibitor-koncentráció függvényében (2. ábra). Az elektrokémiai impedancia és a polarizációs karakterisztikák azt mutatják, hogy az inhibitor hatására $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációig a korróziós potenciál kevésbé negatív irányban tolódik el, és csökken a katódos áram. Az inhibitornak nincs, vagy csak kicsi a hatása az oxigénredukciós katódos reakcióra. Feltételezhető, hogy az inhibíció ebben a koncentrációtartományban ($\leq 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a HEDP-molekulák adszorpciója következtében az oxidréteg tömörülésének köszönhető. $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HEDP-koncentráció felett az oxidréteg kialakulása gátolt, ami a töltésátlépési reakció sebességének növekedése miatt a korróziósebesség növekedését eredményezi. A 2. táblázatban megadott inhibitor-hatékonyságok összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a különböző módszerekkel kapott értékek változásainak tendenciája hasonló. A polarizációs és gravimetriás mérésekből származó hatások összhangban vannak, de az elektrokémiai impedanciámérések illesztésével kapott R_p paraméterekből számított hatások-értékek kissé eltérnek, valószínűleg az impedancia-adatok analíziséhez használt modell egyszerűsége miatt. (Valószínű, hogy a modelláramkör R_p eleme nem teljesen felel meg a DC polarizációval mérhető polarizációs ellenállásnak. A modell továbbfejlesztése folyamatban van.)

A szerzők köszönetüket fejezik ki Mészáros Lajosnak az elektrokémiai impedancia-spektroszkópia bevezetésében nyújtott segítségéért. Szintén köszönjük az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA T014464 és F4309) támogatását.

Összefoglalás

Szénacél impedanciaspektrumait vizsgáltuk 1-hidroxi-étán-1,1-difoszfonsav (HEDP) jelenlétében, oxigéndús semleges oldatokban. A mérések célja a HEDP inhibíciós hatásának vizsgálata a szénacél korróziójára az inhibitor-koncentráció függvényében. Az optimális inhibitor-koncentráció $\sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Modellként egy frekvenciafüggetlen fáziselemet tartalmazó, két időállandós helyettesítő áramkör felelt meg a kísérleti adatoknak a vizsgált frekvenciatartományban. A rendszer paramétereit egy nem-lineáris illesztési eljárással kaptuk a kísérletileg mért adatokból. Az impedanciaadatokból számított inhibitor-hatásfokokat összehasonlítottuk polarizációs és tömegvesztés méréséből származó hatásokkal. A vizsgálataink eredményei azt mutatják, hogy $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ koncentrációig a HEDP csapadékképző mechanizmussal csökkenti a szénacél korrózióját, oldhatatlan vaskomplexekkel tömörítve a pórusos oxidréteget a fém felületén. Az optimális inhibitor-koncentráción túl, az inhibitor hatása csökken az oxidréteg oldódásának következtében.

Corrosion inhibition by 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic acid. An electrochemical impedance spectroscopy study. E. Kálmán, B. Várhegyi, I. Felhősi, I. Bakó, G. Pálinkás, F.H. Kármán and A. Shaban

Impedance spectra of carbon steel in the presence of 1-hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) has been investigated in neutral solutions. The aim of the measurements was to study the effect of HEDP on the corrosion of carbon steel as a function of inhibitor concentration. The optimum inhibitor concentration was found to be approximately $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A two-time constant equivalent circuit model including a constant phase element was consistent with experimental data in the frequency range studied. The system parameters obtained by a non-linear fit procedure are discussed in terms of the model used. Inhibitor efficiencies derived from impedance data are compared with those obtained from polarization and

weight loss measurements. Results of these investigations show that at low concentrations, HEDP inhibits carbon steel corrosion by a precipitation mechanism forming insoluble iron complexes and repairing the porous oxide layer formed on the metal surface. Increasing HEDP concentration beyond the optimum value decreases its inhibition efficiency due to the dissolution of the oxide layer.

IRODALOM

¹ I. Sekine, Y. Hirakawa: Corrosion, 42. 272. 1986.

² A. Veres, G. Reinhard, E. Kálmán: Br. Corros. J., 27. 147. 1992.

³ F.H. Kármán, E. Kálmán, L. Várallyai, J. Kónya: Z. Naturforsch., 46a. 183. 1991.

⁴ J.L. Fang, Y. Li, X.R. Ye, Z.W. Wang, Q. Lin: Corrosion, 49. 266. 1993.

⁵ F. Mansfeld: Corrosion, 44. 856. 1988.

⁶ K. Jüttner, W.J. Lorenz, M.W. Kendig, F. Mansfeld: J. Electrochem. Soc., 135. 332. 1988.

⁷ F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz: J. Electrochem. Soc., 132. 935. 1985.

⁸ M.W. Kendig, E.T. Allen, F. Mansfeld: J. Electrochem. Soc., 31. 935. 1984.

⁹ L. Nyikos, T. Pajkossy: Electrochim. Acta, 30. 1533. 1985.

Budapest, Központi Kémiai Kutatóintézet

Érkezett: 1995. VI. 23.

Közlésre elfogadtuk: 1995. VI. 30.